

液体金属中の固相晶出における不均質核生成

著者	溝口 庄三
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	55
号	1/2
ページ	63-69
発行年	2000-03-10
URL	http://hdl.handle.net/10097/34272

液体金属中の固相晶出における不均質核生成

溝口 庄三

Heterogeneous Nucleation of the Solid Phase in Liquid Metals

By Shozo MIZOGUCHI

1. はじめに

ある均一な相の中に別の相が生成する現象は、相変態や析出など冶金学的には広く見られるものである。その中で、母相である液体が固体へ相変態する現象は凝固と呼ばれ、そこには固相の核生成と、溶質元素の酸化物などが晶出する核生成がある。一方、固体中では、母相の新たな相変態や別の異相の析出などがあり、全て核生成の問題である。材質にとっては組織や析出物をできるだけ細かくすることが重要である。特に、鉄鋼材料については、脱酸・凝固過程から一貫して材質を制御する考え方として「オキサイドメタラジー」¹⁾があり、出発点となる酸化物系介在物の役割を強調している。

この技術のこれまでの発展について幾つかのレビュー^{2)~4)}があるが、ここでは液体中での不均質核生成問題に限定して、最近の研究報告をレビューし、現状の知見をまとめることとする。

2. 古典的核生成理論

一般に、核生成には均質核生成と不均質核生成がある。前者は原子の揺らぎの中から Embryo が生まれるもので、当然、大きなエネルギーバリアーを超えるために大きい過冷却が必要となる。それに対して後者は、何らかの異質相を核として生成するもので、そのエネルギーバリアーは核の性質によって変わる。有名な Turnbull and Vonnegut⁵⁾ の古典的理論以来、不均質核生成について多くの研究がある。Kim and Cantor⁶⁾は、溶媒である母相、核となる異質相と新しく生成する相の3相間の界面エネルギーバランスから、Fig.1 のような Spherical Cap Model を仮定し核生成頻度を解析している。

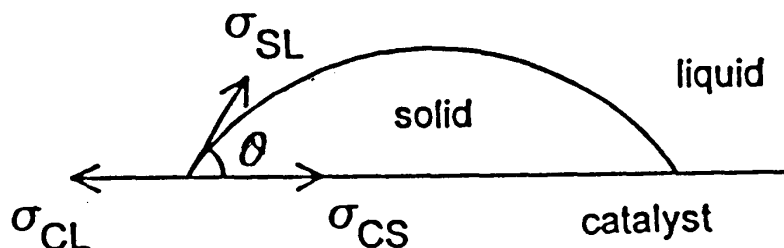


Fig. 1 Spherical Cap Model⁶⁾

古典理論によれば、不均質核生成頻度は以下の4式であらわされる。

$$J = J_0 \exp(-\Delta G^*/kT) \quad \text{-----(1)}$$

$$J_0 = (nkT/h) \exp(-\Delta G_a/kT) \quad \text{-----}(2)$$

$$\Delta G^* = (16\pi/3) [\sigma_{SL}^3 f(\theta) / \Delta G^2] \quad \text{-----}(3)$$

$$f(\theta) = 1/4 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad \text{-----}(4)$$

ここに J =核生成頻度、 n =核生成サイト密度、 k =Boltzmann's Constant、 h =Planck's constant、 T =絶対温度、 ΔG_a =1 個の原子を臨界核に加えるための活性化エネルギー、 ΔG^* =エネルギーバリアー、 ΔG =核生成の駆動力、 σ_{SL} =固液界面エネルギーで、 θ =3 相界面での濡れ角である。特に、 $f(\theta)$ は核生成サイトの触媒能力を表す関数と考えられる。

一方、核生成サイトとなる物質と新しい相の結晶整合性を考慮したモデルとして、Bramfit⁷⁾は溶融した電解鉄に各種の炭化物や窒化物を添加し、凝固時の過冷度から不均質核生成物質の能力を解析した。20 種類の物質の中で、特に顕著な核生成の能力を比較すると、以下のものであった。



さらに、核生成物質と凝固する物質の結晶間の整合関係を表す関係式を導き、この系統的な実験結果を当てはめて能力を説明した、次式は **Bramfit** の式として良く使われている。

$$\delta = \{(\delta_1 + \delta_2 + \delta_3) / 3\} \times 100 \quad \text{-----}(5)$$

ここに、 δ_1 、 δ_2 、 δ_3 は、結晶の最小方位インデックス (h, k, l) 3 方向での misfit parameter であり、結晶構造の物性値から計算で求められる。

Lindborg and Torsell⁸⁾ は、核生成直後の粒子の成長を解析し Fig. 2 に示した。このように、粒子は短時間で拡散成長と凝集で粗大化し、浮上分離する事には注意を要する。

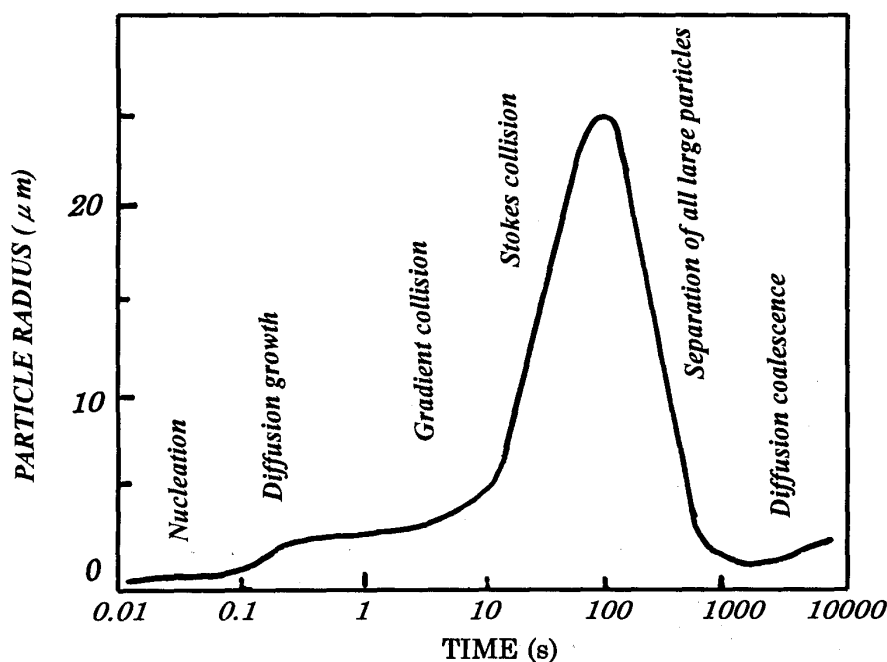


Fig. 2 Schematic Change in the size of silica inclusion during deoxidation in molten steel⁸⁾.

Engh and Lindskog⁹⁾ は、液体に攪拌を加えた時に、粒子が浮上する挙動を表す解析式を導出し、攪拌エネルギー密度とサイズ分布、消滅時間などの関係を明らかにした。マクロ的な解析として興味深く、実際の製造技術として利用できるが、粒子に働く微視的な力学挙動については未解決であり、現在も発展中の研究領域である。

3. 溶融合金の凝固核生成

従来から等軸結晶の生成機構については、液表面、鋳型壁、デンドライト二次枝、非金属介在物など多くの核生成サイトの議論がある。また、Al 融液に TiB_2 を添加して微細化する技術もよく知られている。いずれにしても、何らかの核生成物質との結晶整合性にもとづく不均質核生成である。

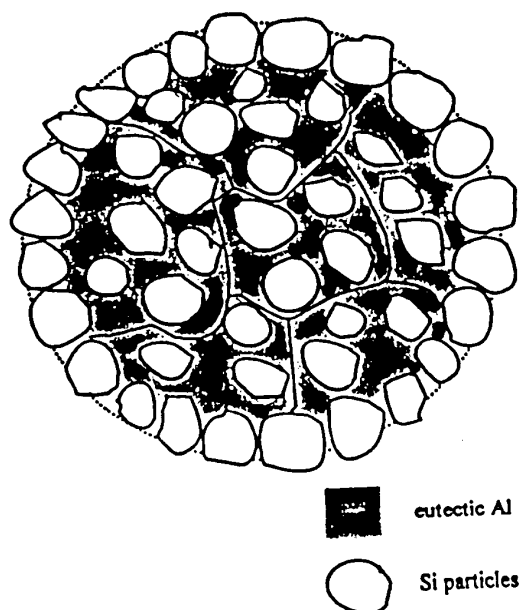
鉄合金の研究では、主に、結晶構造の整合性から核生成物質の能力を説明する Bramfit の考え方が広く使われている。大橋ら¹⁰⁾も凝固時の過冷度の測定から、鉄の凝固の核生成サイトとしての各種の酸化物の能力を比較した。その結果、鉄の過冷度は希土類金属(REM と略称)の氧化物で 3℃, Al_2O_3 14℃, 化物の能力を比較した。その結果、鉄の過冷度は希土類金属 (以下 REM と略称) の氧化物で 3℃, Al_2O_3 で 14℃, SiO_2 30℃であった。その理由として、 δ 鉄と酸化物との結晶整合性を整理し、整合性の良い酸化物は核生成サイトの能力が高く、過冷度は小さくなると説明した。REM の中でも特に Ce_2O_3 の結晶整合性が最高であった。

Al 合金でも TiB_2 の添加により、柱状晶から微細な等軸晶に変化することが良く知られている。しかしながらこの方法では、添加した物質が核生成を確かに促進したことは明らかであるが、サイトそのものであったという直接の証拠を見ているわけではない。

これに対して、Embedded Droplet Technique といううまくやり方があり、不均質核生成の定量的な研究が行われている。例えば、最近では Cantor の研究グループ^{6), 11)~14)}の活発な研究がある。その実験方法は、比較的簡単である。まず、Al を母相とする Si, Cu, In などの共晶、または、偏晶合金のインゴットを溶製する。これを再溶解し単ロールの Melt Spun 法で急速冷却して結晶リボンを作成する。この試料は α -Al マトリックスと共晶組成の粒子からなる。次に、これを共晶点温度以上に再加熱すると、 α -Al マトリックス中に共晶点組成の液滴粒子が埋め込まれた状態となる。さらに、熱処理後一定の冷却速度で冷却すると、埋め込まれた液滴が凝固する。この凝固に伴う発熱量を走査型示差熱分析計 (DSC = Differential Scanning Calorimetry) で測定する。また、電子顕微鏡で粒子とマトリックスの方位関係を解析する。この実験の特徴は、周囲を固体に取り囲まれた液体の凝固であって、液体中での固体の核生成サイトでの凝固とは、正反対の関係にあることである。しかし、液体を取り巻く固体は、 α -Al という構造が明確な物質であり、核生成サイトの素性がはっきりしているところが巧妙である。

Cantor らの結果^{6), 11)~14)}によれば、固体に埋め込まれた液滴の凝固は、粒子の表面で接する α -Al マトリックスの結晶界面とある整合性をもって核生成する。この時、凝固開始温度は共晶温度より低く過冷を示す。しかし、合金中の微量元素の影響を強く受ける。例えば、高純度の Al-Si 合金の Si の晶出は、大きい過冷度で α -Al マトリックスの結晶界面で、Fig. 3 のように多数核生成するのに対して、0.25~2ppm の微量の P を含む場合は、小さい過冷度で AlP 粒子を核生成サイトとして晶出する¹⁴⁾。

Fig. 3 Schematic cross-sectional microstructure of eutectic Al-Si droplet¹⁴⁾.



また、Na は過冷を大きく核生成を抑制するのに対して、Sr は過冷を小さく核生成を促進する作用がある¹¹⁾。中江ら¹⁵⁾も、Al-Si 合金の Si の形態におよぼす Sr の影響を認めている。

ところで、Kim と Cantor⁶⁾によれば、古典理論では説明できない実験事実もあり、問題点が指摘され

されている。すなわち、従来の Spherical Cap Model にしたがって、核生成サイト密度を計算すると、 10^{-11} オーダーというあまりにも低い値となり物理的な意味を持たない、この理由は、Figure 1 に示すような 3 相界面で、その接触角 θ が低い場合の式(4)の妥当性にある、すなわち、 $\theta < 20^\circ$ では生成する凝固核の厚さは数原子オーダー、 $\theta < 10^\circ$ では単原子層となりこのモデルの適用には限界がある。そこで考え出された理論が、吸着モデル⁶⁾ (Adsorption Model)である。この理論では、A-B 二元共晶系固溶体 (α, β) において、次の単純化した仮定をおく。

- (1) α, β 液体は全て正則溶体
- (2) α, β は同じ結晶構造
- (3) 液体はセル構造
- (4) 界面は A, B 原子が random に分布した mono-layer 液体

界面での A, B 原子の pair bonding energy を全て加算して界面エネルギーを計算し、それを最小化するまで逐次計算を繰り返すことにより、界面で平衡状態にある固相率と組成を決定する。その計算によると、共晶温度以下の一定温度に冷却された時、界面の単原子層の液体が B に近い組成の固体に急激に変わる。すなわち、液体中の B 原子が急激に α 結晶に吸着して β の核生成が始まる。このモデルによれば、A, B の融点差が大きいほど、また、固液間の immiscibility が小さいほど、核生成が促進される。今のところ、Ag-Pb, Al-Sn 系の実験結果とよく一致する。

以上は核生成サイトが平板の場合の解析であるが、曲率を持つ場合についてはサイズ効果が現れる。

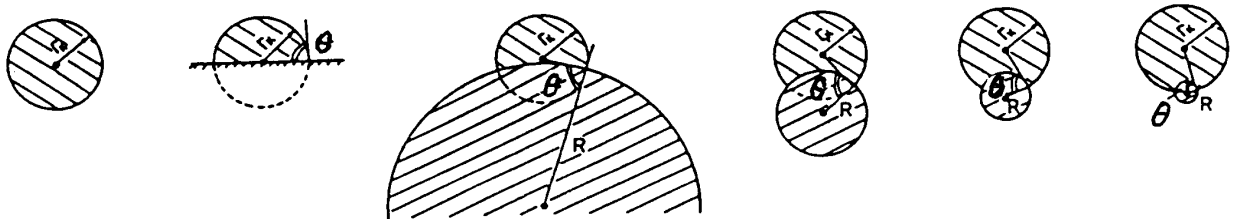


Fig. 4 Size effect of nucleation site¹⁶⁾. ($\theta = 90^\circ$ constant)

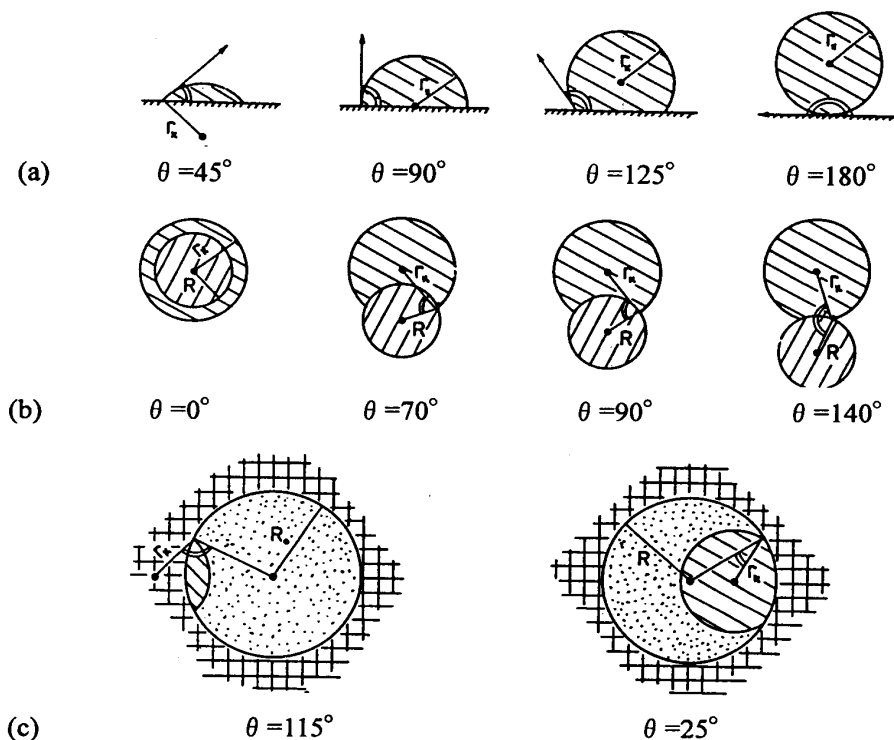


Fig. 5 Size effect of nucleation site due to the change in contact angle¹⁶⁾.

Glass-ceramics では部分的に結晶化,あるいはアモルファス化した新しい材料が注目されており,液体ガラス中の不均質核生成問題が重要になっている. この問題に対して, Gutzow¹⁶⁾は詳しいレビューをしているが, その中で, 核となる物質の大きさや濡れ性が重要な役割をすることを示した. Fig. 4, 5 はその一例であり, 核生成サイトの大きさを R とし凝固核の半径を r_k とすると, $R=\infty$ の場合が平板である. 濡れ角を θ とし, 右に行くほど, r_k/R , または, θ が大きくなる状態を表している.

以上の結論は, θ が大きいほど, また r_k/R が大きくなるほど, つまり, Fig. 4, 5 で右方に行くほど, 核生成のエネルギーバリアーが高くなり, サイトの核生成能力が劣る. これがサイズ効果であり, 金属融体についても同様に考えられる.

4. 鋳鉄中の黒鉛結晶の核生成

鋳物用鋳鉄に Mg などの特殊な元素を添加すると, 細長い鱗片状の黒鉛が球状化し, 強靱な鋳鉄が得られることが知られている. この技術は接種 (Inoculation) と呼ばれ, そのメカニズムについては非常に多数の研究があるが, Grong らの研究グループ^{17),18)}の報告が特に興味深い.

Skaland ら¹⁷⁾は, 核生成サイトとの結晶の整合性と, その付近の界面活性元素の作用の 2 段階効果として, 球状黒鉛の晶出過程を説明する. 実際の接種処理では, 通常, 3~12%Mg-Fe-Si 合金が添加されるが, Ca, Al, Zr, Ba, Sr, Ti などの微量の添加元素が含まれている. これらの添加元素と鋳鉄中の O や S が反応して, 各種の結晶構造をもつ化合物が生成する. 例えば, MgS, CaS, MgO-SiO₂, MgO-2SiO₂, XO-SiO₂, XO-Al₂O₃-2SiO₂ (X; Ca, Ba, Sr など) などである.

良好な接種作用の第一の条件として, 黒鉛は稠密六方晶 (hcp) であるので, その底面(001)と結晶整合性のよい(001)面を持つ化合物であることである.

第二の条件は, 黒鉛の稠密六方晶の側面である, いわゆる, プリズム面の優先的な成長を阻止することである.

Fig. 6 に示す黒鉛結晶において, もともと, 側面 (プリズム面) は界面エネルギーが高いため, 鋳鉄中の界面活性元素である S が吸着してエネルギーを下げている. そのため, 炭素原子は底面よりも側面の方に優先的に吸着して, 結果的に板状の結晶に成長する.

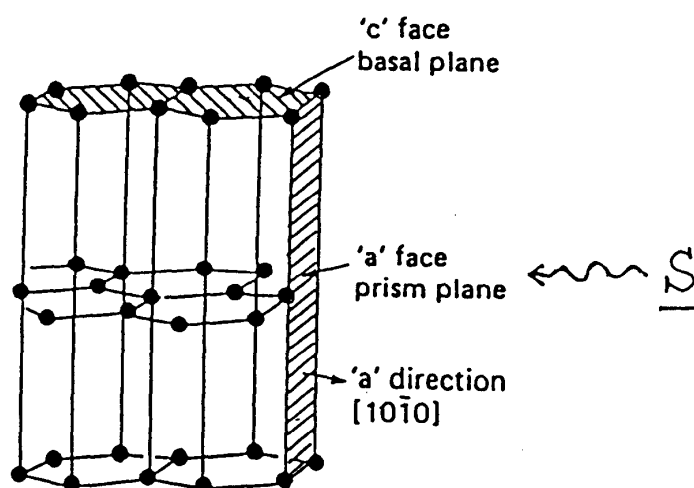


Fig. 6 Crystal lattice of graphite¹⁷⁾.

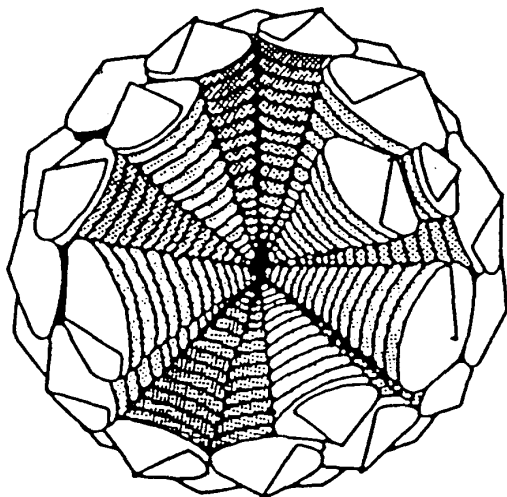


Fig. 7 Crystal growth of graphite by screw dislocation¹⁷⁾.

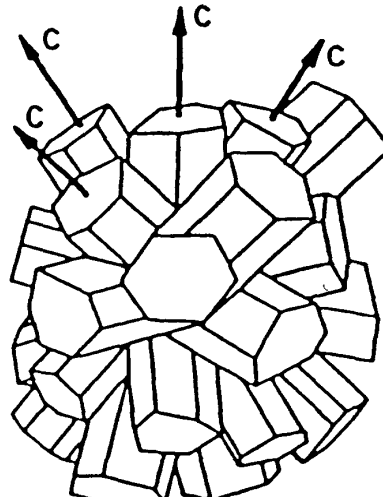


Fig. 8 Crystal growth of graphite by prisms¹⁷⁾.

したがって、核生成サイトの近傍でSを別の化合物として捕まえることができれば、プリズム面のエネルギーが高くなって、炭素原子は優先的に底面に吸着し、スクリュウ転位などを使って成長して棒状の結晶になる。前頁の Fig. 7, 8 に示すように、これらは空間的にあらゆる方向を向くので、結果的に球状の黒鉛となる。

ところで、このような球状黒鉛結晶の核生成については、以下のように説明している。鑄鉄の接種剤である Mg や Ca 合金は巧みに二つの作用を発揮する。すなわち、Fig. 9(a)に示すように、溶解した Mg や Ca は、まず、脱硫反応で MgS や CaS を生成する。次に、Fig. 9(b)のように、この硫化物を核として、脱酸反応で生成する $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 酸化物ができる。この酸化物の(001)面は黒鉛の(001)面と整合性が良く、ここで黒鉛が核生成する。同時に、強力な脱硫反応のために核の周囲の S 度は低下するので、黒鉛の優先成長結晶面は側面ではなく底面となる。

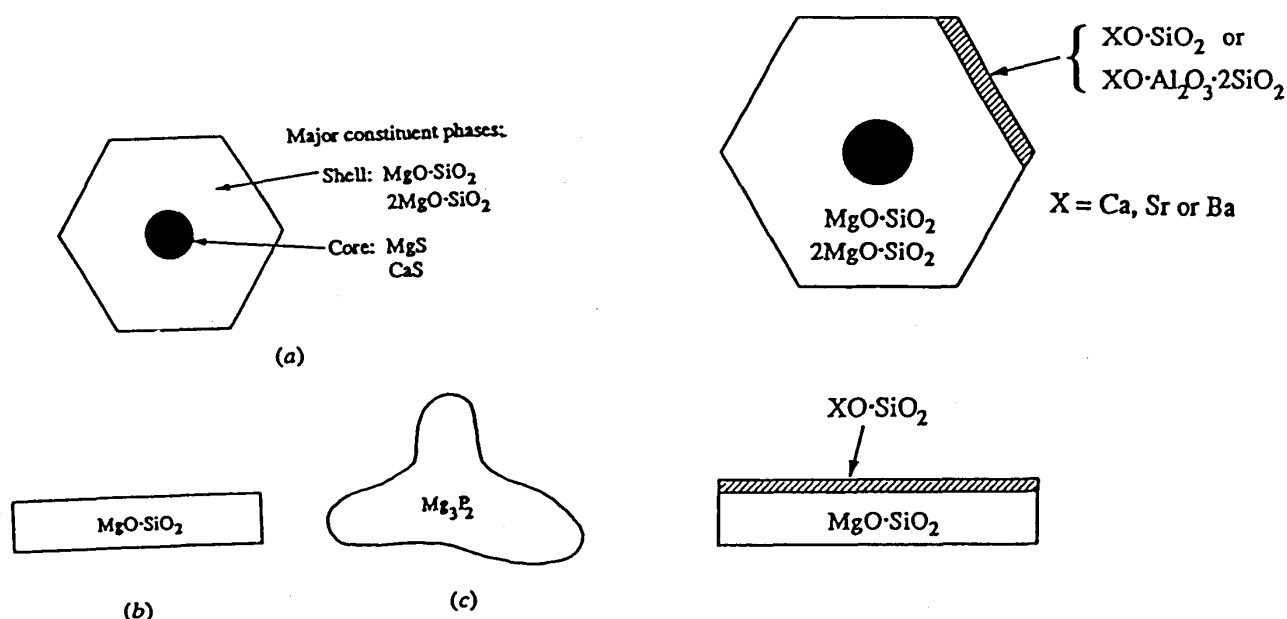


Fig. 9 (a)Nucleation of oxide at sulphide inclusion¹⁷⁾.

(b)X-type oxide inclusion epitaxial to graphite¹⁷⁾.

その結果、硫化物を芯として、それを取り巻く酸化物結晶の(001)面と整合するように、黒鉛の(001)面の結晶が生成し全方向に成長して球状となる。Table 1 に各種の酸化物と黒鉛結晶の整合度の計算値を示す。この中では、 $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ が最も整合度がよい。

Table 1 Lattice disregistry between various oxide inclusions and graphite crystals¹⁷⁾.

Inclusion Phase	Orientation Relationship*	Lattice Disregistry
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$(001)_I \parallel (001)_G$	7.5 %
$\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$	$(001)_I \parallel (001)_G$	3.5 %
$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	$(001)_I \parallel (001)_G$	1.5 %
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	$(001)_I \parallel (001)_G$	3.7 %
$\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	$(001)_I \parallel (001)_G$	6.2 %
$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	$(001)_I \parallel (001)_G$	7.1 %
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$(001)_I \parallel (001)_G$	3.4 %

* I = Inclusion and G = Graphite crystals

このように、結晶の核生成や形態に対して、硫化物、酸化物や界面活性元素が協力して作用することは興味深い現象である。オキサイドメタラジーでは、固体鉄中の結晶変態を促進する核生成サイト平成

として、酸化物、硫化物や炭窒化物などを利用するのであるが、それらの効果も、溶融した鋳鉄中の黒鉛の球状化処理と同じようなアナロジーではないかと考えられる。

5. 今後の研究課題

溶融金属の凝固核生成サイトとして、有効な酸化物の性質を理解することが必要である。その酸化物粒子に必要な能力は、

- (1) 液体中の異相界面として、結晶の核生成に必要な界面エネルギーを低下させる能力
- (2) 核生成サイトと新たに生まれる結晶間に良好な整合性を持つ能力

である。今後、各種の酸化物の核生成能力に対して、界面活性元素のおよぼす影響が注目される。

6. おわりに

溶融した金属中に結晶が晶出する現象は、不均質核生成と考えられる。その場合の核生成能力は、二つの独立した指標で整理できる。どちらが優先的に作用するのかは、議論のあるところであるが、両者の効果が共同で作用する場合は、著しい効果を発揮することが期待できる。

文 献

- 1) Takamura J. and Mizoguchi S. ; Proc. 6th Int. Iron Steel Congress, Nagoya, Oct.21-26, Vol.1, (1990), 591.
- 2) 若生昌光 ; まてりあ、**35**, (1996), 1311.
- 3) 山本広一 ; ふえらむ、**2**, (1997), 351.
- 4) 大橋徹郎、為広 博、高橋 学 ; まてりあ、**36**, (1997), 159.
- 5) Turnbull D. and Vonnegut B. ; Industrial and Engineering Chemistry, **44**, (1952), 1292.
- 6) Kim W.T. and Cantor B. ; Acta Metall. Mater, **42**, (1994), 3115.
- 7) Bramfit B. ; Metall. Trans. **1**, (1970), 1987.
- 8) Lindborg. and Torsell K. ; Trans. Metall. Soc. AIME, **242**, (1968), 84.
- 9) Engh T.A. and Lindskog N. ; Scandinavian J. Metallurgy, **4**, (1975), 49.
- 10) 大橋徹郎、広本 健、藤井博務、塗 嘉夫、浅野鋼一 ; 鉄と鋼、**62**, (1976), 614.
- 11) Zang D.L. and Cantor B. ; Philosophical Magazine A, **62**, (1990), 557.
- 12) Zang D.L. and Cantor B. ; Metall. Trans. A, **24A**, (1993), 1195.
- 13) Kim W.T. and Cantor B. ; Acta Metall. Mater, **42**, (1994), 3045.
- 14) Ho C.R. and Cantor B. ; Acta Metall. Mater, **43**, (1995), 3231.
- 15) 中江秀雄、宋 基敬、藤井英俊 ; 軽金属、**42**, (1992), 287.
- 16) Gutzow I. ; Contemp. Physics, **21**, (1980), 121.
- 17) Skaland T., Grong O. and Grong T. ; Metall. Trans. A, **24A**, (1993), 2321.
- 18) Skaland T., Grong O. and Grong T. ; Metall. Trans. A, **24A**, (1993), 2347.